

САМООРГАНИЗАЦИЯ СОЛЬВАТОВ В МЕЗОСКОПИЧЕСКИЕ АССОЦИАТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ И ЕЁ КИНЕТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ



ИПХФ РАН и Физфак МГУ*

Галина Валентиновна Лагодзинская,
Т.В. Лаптинская, А.И. Казаков*

По материалу публикаций:

1. Манелис Г. Б., Лагодзинская Г. В., Казаков А. И., Черняк А. В., Юнда Н. Г., Курочкина Л. С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 4. С. 994.
2. Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Курочкина Л.С., Манелис Г.Б. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 4. С. 984.
3. Г.В. Лагодзинская, Т.В. Лаптинская, А.И. Казаков // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. №10. С. 1838.
4. Г.В. Лагодзинская, Т.В. Лаптинская, А.И. Казаков // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. №12. С. 2212.

Ближний и дальний порядок в жидкости

Хорошо известно, что в жидкости, в том числе в водных растворах электролитов, существует ближний порядок – **сольватация**

Однако в последнее время стало известно, что существует и **своеобразный дальний порядок, простирающийся на сотни нм – ассоциация сольватов, агрегация**

Изучить природу этого явления и использовать его для управления химическими процессами – вызов поколению учёных XXI века

**Явление медленного субмикронного структурирования жидких растворов низкомолекулярных веществ –
НОВОЕ НАУЧНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ, начало пути**

Аналогия со структурированием в растворах полимеров -- сегрегация в растворах и расплавах полимеров – есть теории

Жидкости с Н-связями – аналоги полимеров

**Ассоциаты, кластеры, домены... это короткоживущие полимеры
ПРИРОДА ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ**

ИЗУЧЕНИЕ и ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

В кинетике влияет на скорости и механизм – пока лишь несколько групп в мире

В синтезе влияет на выход и соотношение изомеров – уже используется

Зависимость от способа смешения компонентов – в колбе или микромиксерах разного типа, причина -- микрофлюидный эффект, широкое использование, чисто эмпирический подход

**Водные растворы сильных кислот – удобная система для изучения эффекта
Проявления в кинетике, ЯМР и светорассеянии**

Что известно

Начало:

- Y. Georgalis, A. M. Kierzek, W. Saenger, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 3405- 3406.
- M. Sedlák, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 4329–4338; 4339–4345; 13976–13984

Обзоры:

- G. Cainelli, P. Galletti, D. Giacomini, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 990-1001. ***Solvent effects on stereoselectivity: more than just an environment.***
- L. O. Kononov, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 46718. ***Chemical reactivity and solution structure: on the way to a paradigm shift?***

В кинетике дальнейшее структурирование реагирующей среды влияет на доступность реагирующих частиц, ассоциаты сольватов могут быть ловушками реагирующих частиц и вызывать кинетические аномалии

Оказалось, что дальнейшее структурирование в растворах гораздо медленней ближней сольватации

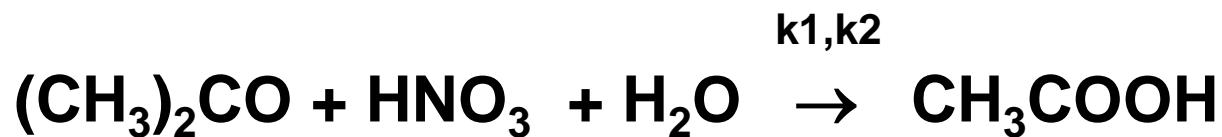
Исходные растворы структурно неравновесные, это влияет на воспроизводимость результатов

Зависимость от условий определяется тем, насколько значительной должна быть перестройка супрамолекулярной структуры смешиваемых жидкостей в новую супрамолекулярную структуру

Проявления дальнего супрамолекулярного структурирования, водных растворов обеих изученных кислот, зависят от:

- величин z смешиваемых растворов;
- состава результирующего раствора $Z_{mix} = (1 - X_{mix})/X_{mix}$, где X_{mix} – мольная доля кислоты;
- состоит ли раствор с Z_{mix} из сольватов одного сорта z_i , одного ближнего структурного мотива, или сольватов двух сортов $z_i + z_{i+1}$ при промежуточных между соседними особыми точками составах;
- супрамолекулярного статуса смешиваемых жидкостей: одного (z_i) или двух ($z_i + z_{i+1}$) их структурных мотивов, находятся ли смешиваемые жидкости в момент смешения в состоянии структурного равновесия либо в движении по их «координате структурирования»;
- диаметра пор фильтра и времени от смешения до фильтрации;
- времени от смешения до наблюдения;
- возможно, от способа смешения жидкостей (по каплям, струёй, с охлаждением, с прогревом, с выдержкой, и пр.)

Окисление ацетона – самоускоряющийся процесс,
протекающий в две стадии



На первой, медленной, стадии, зависящей от среды из ацетона и молекулярной формы HNO_3 образуется NO_2 , - катализатор цепной реакции

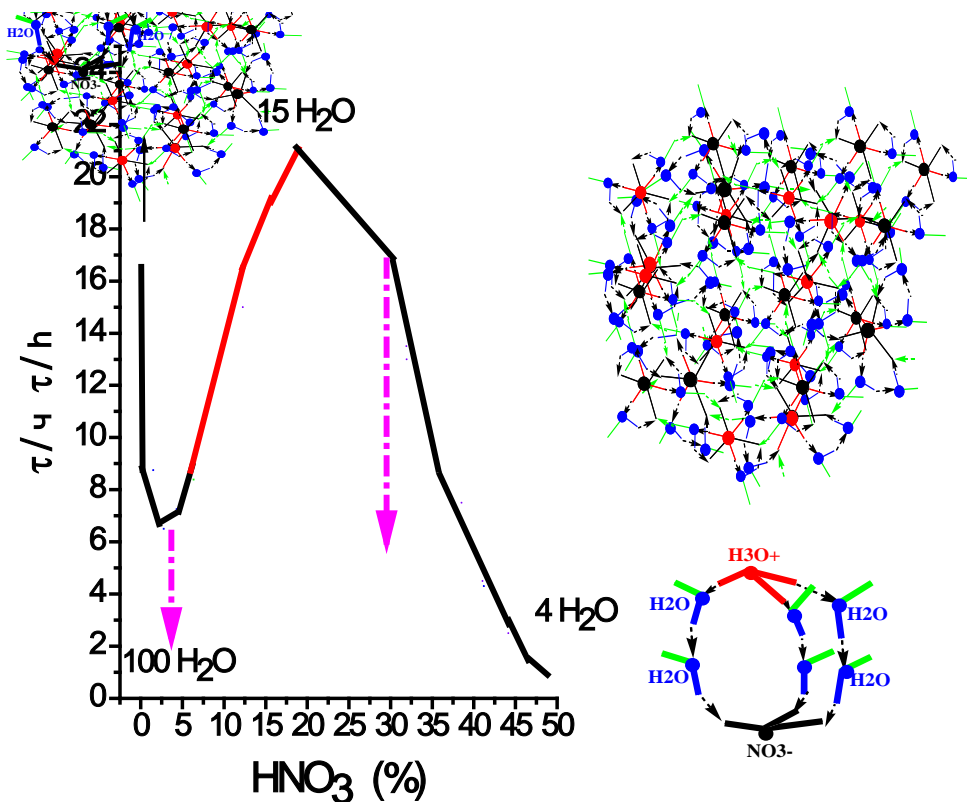
Время достижения максимальной скорости,

период индукции τ ,

испытывает ряд кинетических аномалий

Характер аномалий определяется средой

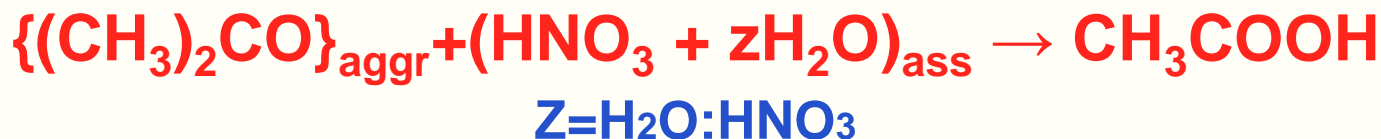
Количественно зависит от реагента



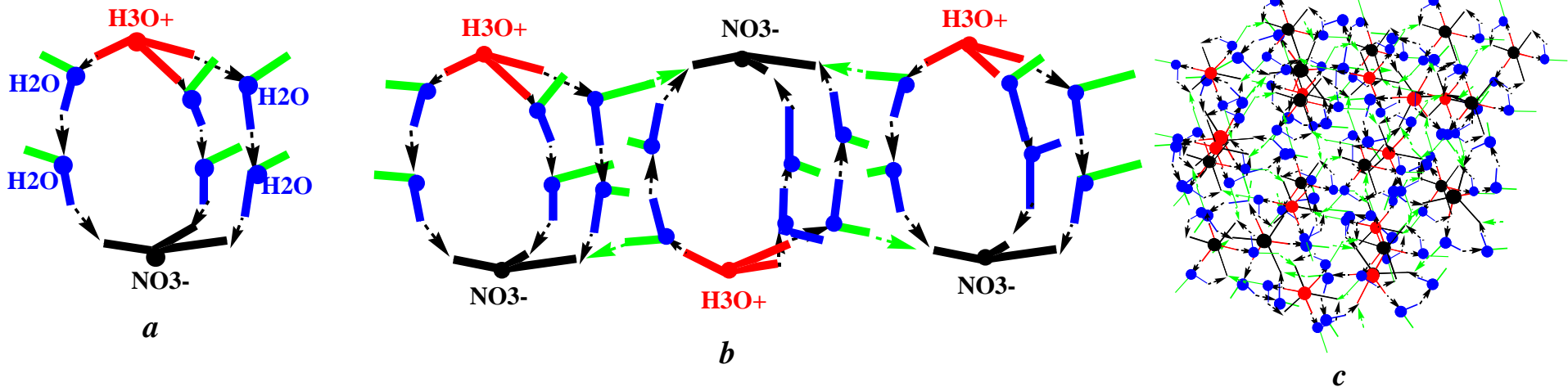
Концентрационная зависимость τ при 90°C

Штрих-пунктиром показано уменьшение τ при уменьшении концентрации ацетона от 1% до 0.1%

- экстремальная вместо монотонной зависимость τ от концентрации HNO_3
- уменьшение τ , т.е. ускорение процесса, с падением концентрации ацетона
- неожиданное влияние на τ условий приготовления и хранения образца
- Парадоксальное замедление процесса после длительной выдержки при 10°



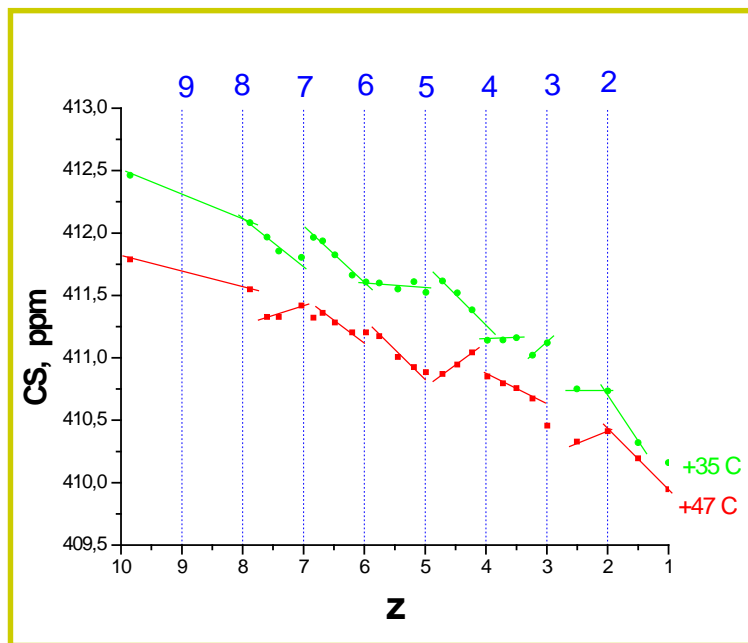
Надмолекулярное структурирование водных растворов азотной кислоты – область максимальных аномалий



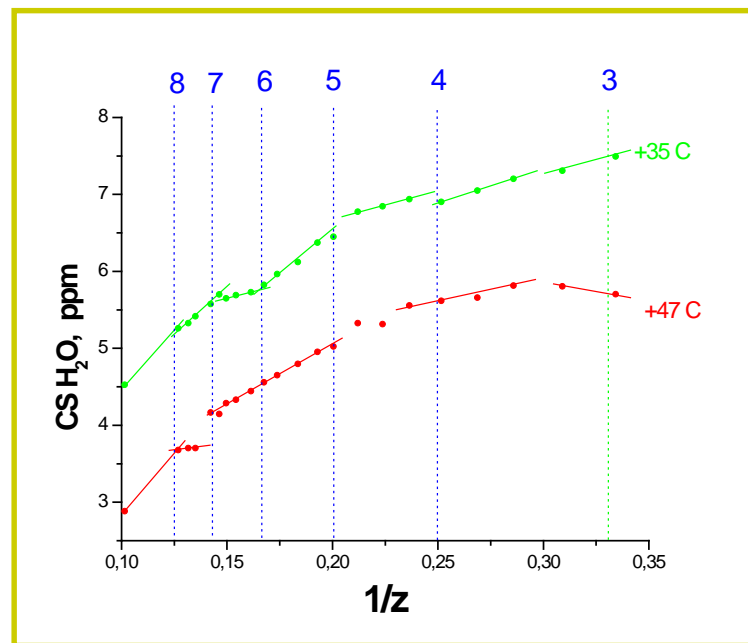
Схематическое изображение газовых кластеров $\text{HNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^*$ (a) и их возможной ассоциации в жидкости ^{*} путем заполнения вакансий для образования Н-связей, показанных зеленым цветом; (b) – вид «сбоку», (c) – клубок, «вид сверху», масштаб уменьшен

* Jill R. Scott, J. B. Wright. J. Phys. Chem. A. 2004, 108, 10578–10585.

Параметры ЯМР ^{17}O в координатах спрямления в области критических явлений. $+35^\circ\text{C}$ и $+47^\circ\text{C}$



HNO_3



H_2O

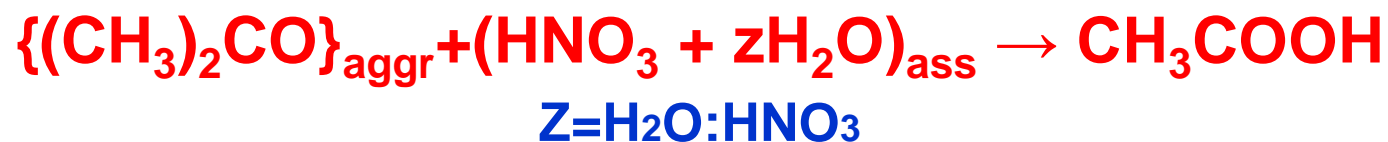
ХС приведены относительно 100%-ной H_2O при 35°C

Наиболее резкие изменения ХС происходят на каждом из целочисленных соотношений мольных концентраций компонентов, что отвечает составу сольватных структур.

В особых точках – один структурный мотив, между ними два структурных мотива в динамическом равновесии

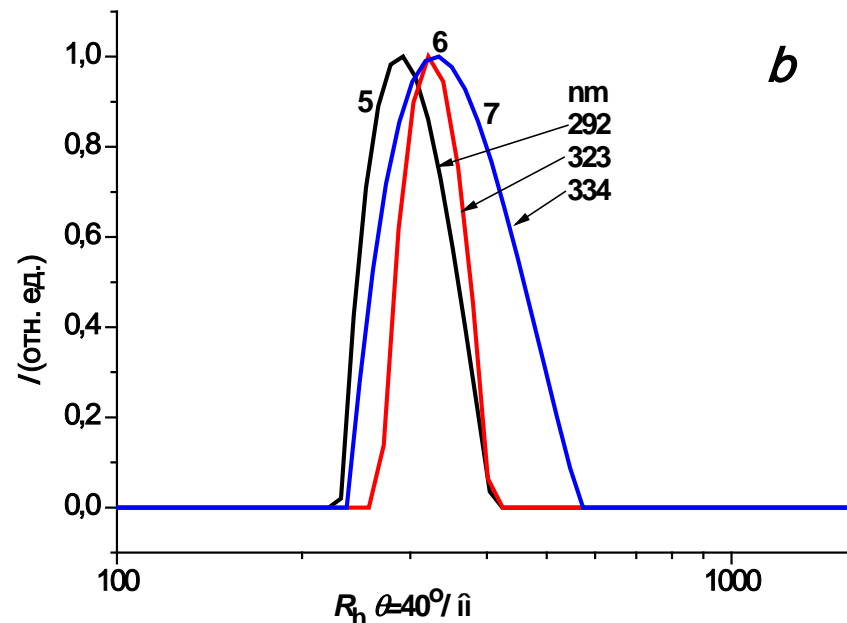
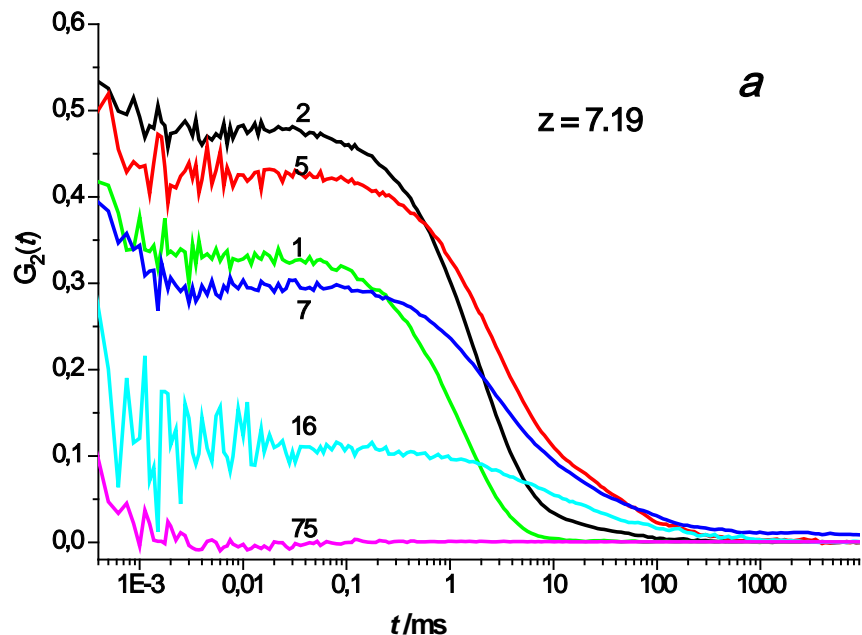
Двухструктурная модель растворов электролитов
Особые точки концентрационных зависимостей
параметров ЯМР – термодинамически устойчивые
диффузионно усредненные
сольватные структурные мотивы

Из данных ЯМР: гипотеза об ассоциации
сольватов – ловушек HNO_3 – и агрегации
ацетона, затрудняющих доступ реагентов,
о супрамолекулярном механизме процесса



ДРС: Азотная кислота, более 50 образцов
Проявление агрегации на отдельных
составах до 16 дней

$z = \text{H}_2\text{O} / \text{кислота}$
 $D = 8,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{sec}^{-1}$
 $R_h = 250 \pm 5 \text{ нм}$



Медленная гомогенизация раствора азотной кислоты $z=7.19$:

***a* – падение корреляционной функции $G_2(t)$ со временем;**

***b* – увеличение со временем гидродинамических радиусов R_h ;**

Цифры на кривых указывают дни наблюдения

от приготовления раствора.

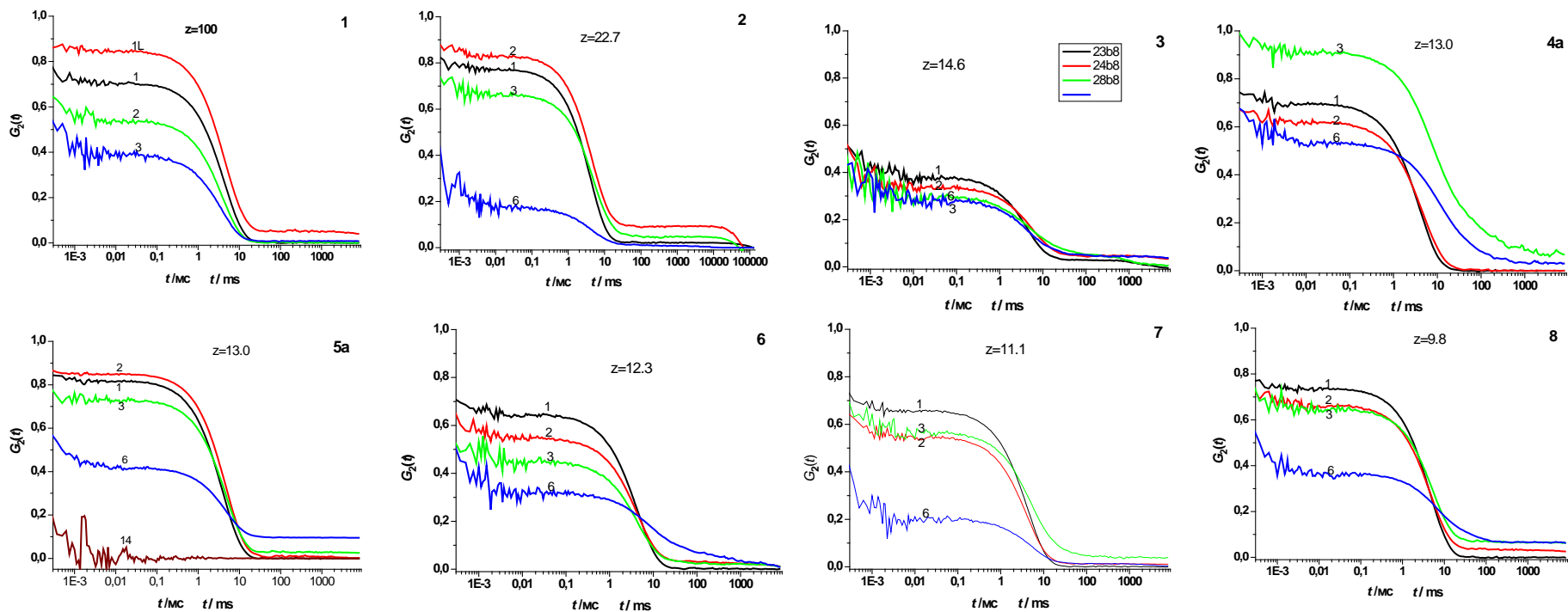
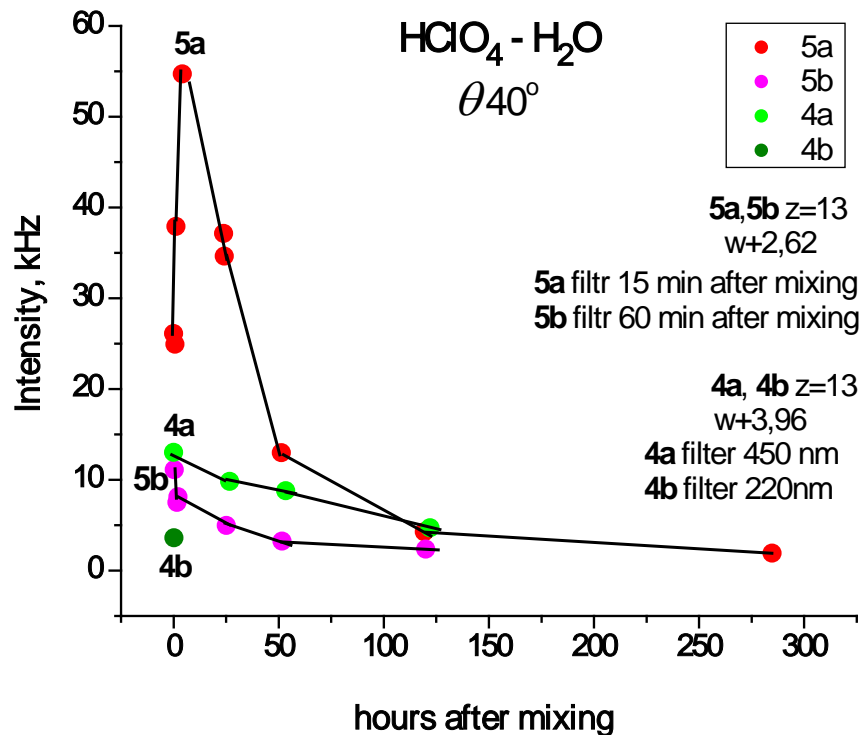
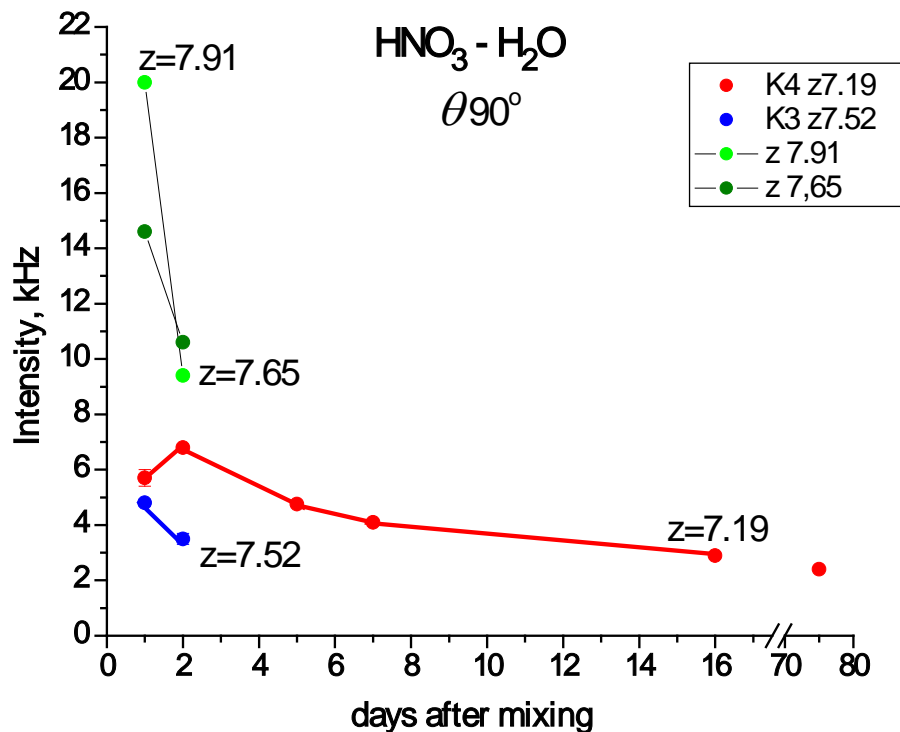


Рис. 5. Эволюция КФ образцов в первую неделю наблюдения; угол рассеяния 40° . Цифры на кривых указывают дни наблюдения, приведены также величины z и номер образца (см. таблицу 2). Контраст КФ меняется со временем по-разному, но падает у всех образцов, через 2 недели у 5a исчезает. Характерным для всех растворов свойством является «плечо», появившееся в растворе $z=100$ при длительной экспозиции уже в день приготовления (1L).

Две стадии структурирования

Рост и падение средней интенсивности рассеяния во времени в растворах азотной и хлорной кислот.

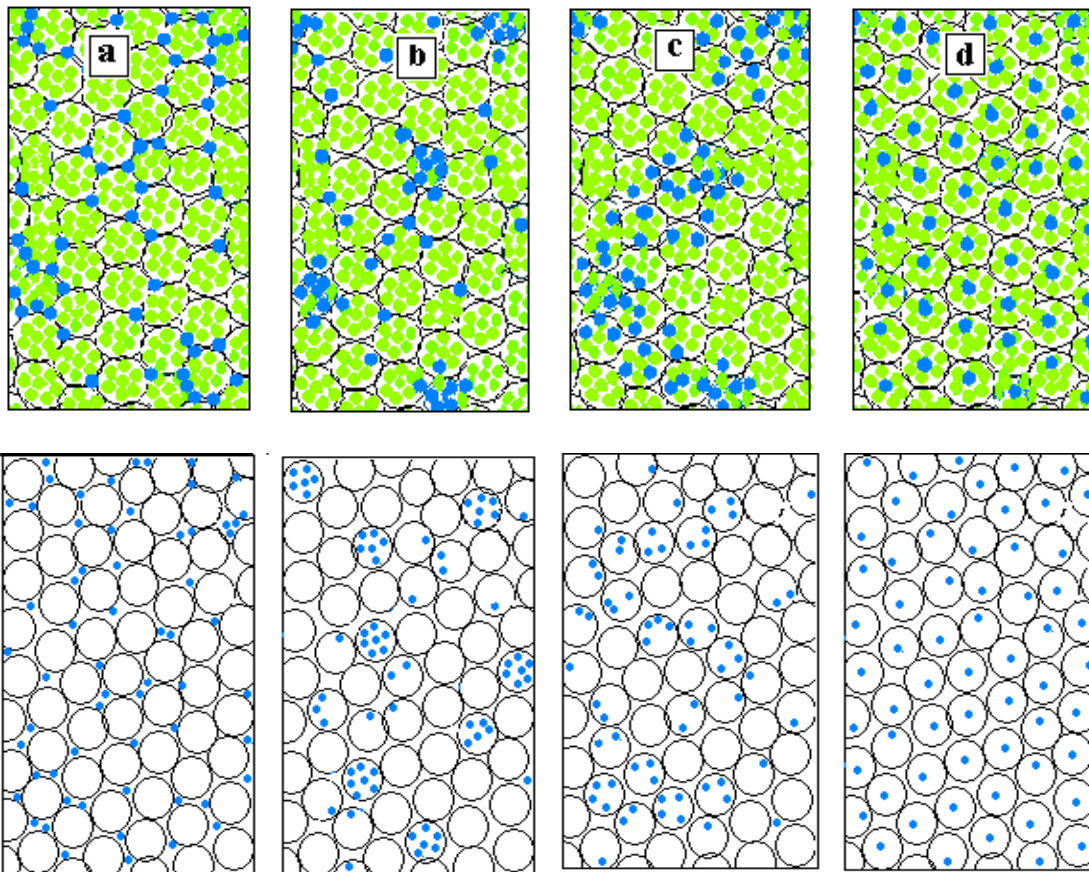


Влияние состава, способа приготовления, прогрева и фильтрации на супрамолекулярное структурирование водных растворов азотной и хлорной кислот. Примеры медленно релаксирующих растворов, структурно неравновесных спустя 2 недели после приготовления. 15

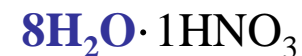
Сравнение двух стадий структурирования в растворах электролитов

Раствор в $w=H_2O$	z	↑ неодн, дни	↓ неодн, дни	источник
$NaCl+w$	18	4	>50, но <100	Sedlak
$MgSO_4 \cdot 7H_2O+w$	~150	0	> года	Sedlak
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O+w$	~150	0	> года	Sedlak
HNO_3+w	160 – 60	≤1–2	>50	наст. раб.
HNO_3+w	8.5 – 6.5	0–1	от 0 до >14, <75	наст. раб.
$HClO_4+w$	110 – 100	≤1–2	>3	наст. раб.
$HClO_4 (w+z3.96)$	22.7 – 7	0	>12	наст. раб.
$HClO_4 (w+z2.62)$	13	~1	>20	наст. раб.

Схематическая иллюстрация процесса медленного супрамолекулярного структурирования раствора кислоты в воде



Масштабы не соблюдены



$$z_{\text{mix}} = 7.19$$



$$z_{\text{mix}} = 22$$

мелкие кружки – сольваты,
крупные – ассоциаты сольватов
пустые – «капли» воды

Движение по «координате структурирования» от однородного неравновесного состояния в начале процесса (а) через неоднородные неравновесные промежуточные состояния (b) и (c) к однородному равновесному состоянию в конце (d).

k_{solv}

$k_{\text{as1}}, k_{\text{as2}}, k_{\text{as3}}$



Быстро

медленно

ВЫВОДЫ

- Медленное мезоскопическое супрамолекулярное структурирование является движением системы от неравновесного к равновесному распределению термодинамически устойчивых диффузионно усредненных сольватных структурных мотивов между ассоциатами сольватов
- Структурирование включает две стадии: I – относительно быстрого (от секунд до нескольких часов) **роста** неоднородности раствора и II – значительно более медленного (до нескольких недель) **уменьшения** неоднородности при движении к структурному равновесию
- Мезоскопическое структурирование в виде ассоциатов сольватов сохраняется и после достижения структурного равновесия.
- Препаративные особенности, прогрев и фильтрация влияют на время выхода на структурное равновесие
- Предложена «капельная» модель строения растворов электролитов на микроуровне

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Недавно стало известно, что существование медленно образующихся и долго живущих неоднородностей мезоскопических масштабов в гомогенных в классическом понимании растворах широко распространено. В особенности в системах с сетками H-связей.
- Природа этих явлений пока не ясна, их изучение находится в начальной стадии. Считается, что они связаны с тонкими процессами конкуренции энтропийных и энтальпийных факторов.
- Их влияние на синтез (выход, селективность) уже используется и описано в обзорах.
- В кинетических процессах это будет влиять на коэффициенты активности, воспроизводимость результатов, в предельных случаях вызывая кинетические аномалии.

Спасибо за внимание!